

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-287960

(43) 公開日 平成10年(1998)10月27日

(51) Int.Cl.⁶

C 2 2 C 38/00
38/26
38/54

識別記号

3 0 2

F I

C 2 2 C 38/00
38/26
38/54

3 0 2 Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-101562

(22) 出願日 平成9年(1997)4月18日

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社
東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(71) 出願人 594066442

藤田 利夫
東京都文京区向丘1丁目14の4

(72) 発明者 長谷川 泰士

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式
会社技術開発本部内

(72) 発明者 大神 正治

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式
会社技術開発本部内

(74) 代理人 弁理士 田村 弘明 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高クロムフェライト鋼

(57) 【要約】

【課題】 最近火力発電の熱効率を向上させるため、蒸気条件の高温高压化が計画され、いわゆる超々臨界圧条件に引き上げようとしている。このボイラ管などの材料選択にあたっては高強度の高クロムフェライト鋼の開発が望まれている。

【解決手段】 すなわち本発明は、C:0.01~0.08%、N:0.01~0.10%、Si:0.50%以下、Mn:0.05~0.50%、Cr:8.00~13.00%、W:1.50超~3.50%、Mo:0.50%以下、V:0.10~0.30%、Nb:0.01~0.15%、必要に応じてB:0.0010~0.0100%を含有する。さらに前述の鋼にNi:0.020%以下、Co:0.20%以下及びCu:0.20%以下の不純物レベルのオーステナイト生成元素からなる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%で、

C : 0.01~0.08%、

N : 0.01~0.10%、

Si : 0.50%以下、

Mn : 0.05~0.50%、

Cr : 8.00~13.00%、

W : 1.50超~3.50%、

Mo : 0.50%以下、

V : 0.10~0.30%、

Nb : 0.01~0.15%

を含有し、残部がFe及び不可避免の不純物よりなる、優れた高温強度を有する高クロムフェライト鋼。

【請求項2】 さらに重量%で、B : 0.0010~0.0100%を添加したことを特徴とする請求項1記載の優れた高温強度を有する高クロムフェライト鋼。

【請求項3】 さらに重量%で、Ni : 0.20%以下、Co : 0.20%以下及びCu : 0.20%以下の不純物元素として含有することを特徴とする請求項1または請求項2記載の優れた高温強度を有する高クロムフェライト鋼。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高温クリープ強度の優れた高クロムフェライト鋼に関し、さらに詳しくはボイラ用鋼管鋼等に係わるものである。

【0002】

【従来の技術】最近、熱効率を向上させる観点から、火力発電においては蒸気条件の高温高压化が進められ、現行の538℃/24.6kgf/cm²から593℃/31.6kgf/cm²、さらには650℃/35.0kgf/cm²という所謂超々臨界圧条件に引き上げようとしている。このような動向に伴い、ボイラ管などの材料選択にあたっては耐酸化性と高温強度の観点から現在使われている2・1/4Cr-Mo鋼は適用できなくなる。一方、18-8オーステナイト系耐熱鋼の適用が考えられるが、繰り返し熱応力による疲労やコストアップなどの問題がある。従って、この両者の特性を満足する高強度の高クロムフェライト鋼の開発が望まれている。

【0003】他方、このような用途にこれまで9Cr-Mo鋼及び2Mo鋼などの高クロムフェライト系耐熱鋼が用いられてきたが、これらは何れも上記の蒸気条件ではクリープ破断強度が不足するので適用できない。

【0004】また、その他関連技術として、特公平3-60905号、特開昭61-231139号、特開平4-371552号の各公報などに記載のものがあり、それぞれの従来技術を簡単に説明する。特公平3-60905号公報には8~13%Cr鋼に0.5~2.3%Moと0.2~2.0%Wを添加して高クリープ強度と良好な靱性が得られ、特開昭61-231139号公報に

2

は8~13%Cr鋼に0.1~0.4%Moと1.8~3.0%Wを添加して高クリープ強度と良好な靱性が得られ、特開平4-371552号公報には8~13%Cr鋼に0.5%未満Moと2.0~3.5%Wを添加して高クリープ強度と良好な靱性が得られているとの記載がある。これらの公報の化学成分はWと共にMoを添加して高クリープ強度を狙ったフェライト鋼である。また、これらの組織は靱性の向上とクリープ強度を確保するため、δフェライトを含まない焼戻しマルテンサイト単相を基本としており、Ni、Co及びCu等のγ（オーステナイト）生成元素を添加している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、現在計画している超々臨界圧ボイラに用いるには、これらフェライト鋼では高温クリープ強度が不足しており、その向上が大きな課題であった。本発明は、以上のような技術の状況に鑑みてなされたものであり、超々臨界圧ボイラなどの素材として使用できるような高温強度を有する高クロムフェライト鋼を提供することを目的としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために本発明は、W及びMoの適正添加を行うと同時にC、N、Cr、Si、Mn、V及びNb等の合金成分の最適化をはかり、高温強度を低下させる元素であるNi、Co及びCu等のγ（オーステナイト）生成元素を使用しないで、高温クリープ強度の優れた高クロムフェライト鋼を提供するものである。

【0007】すなわち、本発明の要旨とするところは、下記の通りである。

(1) 重量%で、C : 0.01~0.08%、N : 0.01~0.10%、Si : 0.50%以下、Mn : 0.05~0.50%、Cr : 8.00~13.00%、W : 1.50超~3.50%、Mo : 0.50%以下、V : 0.10~0.30%、Nb : 0.01~0.15%を含有し、残部がFe及び不可避免の不純物よりなる、優れた高温強度を有する高クロムフェライト系耐熱鋼。

(2) さらに重量%で、B : 0.0010~0.0100%を添加したことを特徴とする前記(1)項に記載の優れた高温強度を有する高クロムフェライト系耐熱鋼。

(3) さらに重量%で、Ni : 0.20%以下、Co : 0.20%以下及びCu : 0.20%以下の不純物元素として含有することを特徴とする前記(1)または

(2)項に記載の優れた高温強度を有する高クロムフェライト鋼。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の各成分の限定理由について説明する。Cは主にMC（Mは合金元素を指す、以下も同じ）及びM₂₃C₆型の炭化物として析出し、強度及び靱性に大きな影響を有する。0.01%未満では析出量が少なく、強化には不十分であり、0.0

8%超では炭化物の凝集粗大化が促進され、高温のクリープ破断強度を低下させるので、0.01~0.08%に限定した。

【0009】NはNb、V及びCrなどと結合して窒化物または炭窒化物を析出させ、高温強度を高める重要な元素の一つである。最低0.01%で有効であるが、0.10%を超えると窒化物の粗大化と靱性の低下をもたらすだけではなく、製造上でも困難であるため、0.01~0.10%に限定した。

【0010】Siは強度への影響は少ないが、靱性を悪化させるので、0.50%以下に限定する。Mnは常温強度を向上させるので最低0.05%が必要であるが、0.5%を超えると高温強度を低下させるので上限は0.50%とした。

【0011】Crは高温耐酸化性を確保する上で必要不可欠な元素であり、M₂₃C₆型炭化物を析出する効果も有する。8.00%未満では高温での耐酸化性が不足となり、高温強度も低下する。一方、13.00%超ではδフェライトの抑制が難しくなり、強度と靱性が損なわれるので、8.00~13.00%に限定した。

【0012】Wは固溶体強化とM₂₃C₆の微細析出の効果を奏すると同時に、炭化物の凝集粗大化を抑制し、高温クリープ破断強度の向上に極めて有効である。最低1.50%超必要であるが、3.50%を超えると粗大なLaves相が生成しやすくなり、高温強度を低下させるため、1.50超~3.50%に限定した。

【0013】Moは固溶体強化をもたらすと同時に、M₂₃C₆を安定化させ、高温強度を向上させる。Wの添加量と関連して、0.50%超ではM₆CとLaves相の析出及び凝集粗大化を促進して高温強度を低下させるので、0.50%以下とした。

【0014】Vは微細な炭窒化物として析出し、高温強度を高める働きをする。0.10%未満では効果が小さく、0.30%超ではV(C, N)の粗大化を招くだけでなく、M₂₃C₆として析出し得るC量を減少させ、逆に高温強度を低下させるので、0.10~0.30%に限定した。

【0015】Nbは炭窒化物として析出し、強度を高めるのに有効である。最低0.01%が必要であるが、0.15%を超えて添加すると焼きならし温度ではマトリックスに完全に溶けきれず、十分な強化効果が得られないので、0.01~0.15%に限定した。

【0016】Bは粒界強化及びM₂₃(C, B)₆などとして析出強化の効果が有り、高温強度を向上する。0.0010%未満では効果が小さく、0.0100%超では粗大なB含有相を生じさせる傾向があり、また脆化が起こりやすくなるため、0.0010~0.0100%に限定した。

【0017】Niはオーステナイト生成元素であり、δフェライトの生成を抑制する効果を有し靱性を向上させ

る影響を及ぼすが、Niの添加は析出物の凝集粗大化をきたし、また、A₁変態点を降下させる効果を有するため焼き戻しを十分行うことが困難となり長時間側のクリープ強度が低下する。従って、必要な靱性を確保できればNiの添加をしないことが望ましい。高クロムフェライト鋼の製造においてはNiは不可避免的に混入してくるので、溶製上の管理限界とクリープ強度に対する影響の少ない範囲を考慮してNiは0.20%以下とした。

【0018】Coはオーステナイト生成元素であり、Niと同様、δフェライトの生成を抑制する効果を有し靱性を向上させるが、Coの添加は金属管化合物σ相の凝集粗大化をきたし、A₁変態点を降下させる効果を有するため焼き戻しを十分行うことが困難となり、長時間側のクリープ強度が低下する。従って、Niと同様、Coの添加をしないことが望ましい。高クロムフェライト鋼の製造においては、Niは不可避免的に混入してくるので、溶製上の管理限界とクリープ強度に対する影響の少ない範囲を考慮してCoは0.20%以下とした。

【0019】Cuはオーステナイト生成元素であり、NiやCoと同様、σフェライトの生成を抑制する効果を有し靱性を向上させるが、Cuの添加は熱間加工性や溶接性を悪化させると共に、その粒界析出によりクリープ強度を低減する。従って、NiやCoと同様、Cuの添加をしないことが望ましい。高クロムフェライト鋼の製造においてはCuは不可避免的に混入してくるので、溶製上の管理限界とクリープ強度に対する影響の少ない範囲を考慮してCuは0.20%以下とした。

【0020】炭窒化物を形成し、かつ溶接性を確保するために必要な0.01~0.08%のC、0.01~0.10%のN、0.50%以下のSi及び0.05~0.50%のMnを含有する8~13%のCr鋼に、1.5~3.5%のW、0.5%以下のMo、0.10~0.30%のV、0.01~0.15%のNbを複合添加することにより高温強度を有する高Crフェライト鋼が得られることを見出した。

【0021】上記で述べた化学成分を複合添加した高クロムフェライト鋼に、さらに0.0010~0.0100%のBを添加することにより高温強度を有する高クロムフェライト鋼が得られる。

【0022】上記で述べた化学成分を複合添加した高クロムフェライト鋼に、オーステナイト生成元素Ni、Co及びCuを0.20%以下にすることにより高温強度を有する高クロムフェライト鋼が得られる。

【0023】

【実施例】表1に示す化学組成を有する本発明鋼(No. 1~14)と比較の9~13Cr鋼(No. 15~17)を真空誘導溶解炉にて各20kgfのインゴットに溶製し、熱間圧延によって厚さ15mmの板とした後、1060℃×60min.の焼きならし、760℃×60min.の焼き戻しを施した。このように用意した試料を600℃、2

6 kgf/mm² と、650℃、16 kgf/mm² の2条件においてクリープ破断試験を行い、また600℃にて1000時間時効後20℃においてシャルピー衝撃試験を行った。その結果を表2に示す。

【0024】表2から明らかなように、600℃、26 kgf/mm² 及び650℃、16 kgf/mm² の2条件は、共に本発明鋼のクリープ破断時間が比較鋼に比べて長く、比較鋼No. 17に比較して600℃、26 kgf/mm² の条件*

*で2.4倍～3.5倍、650℃、16 kgf/mm² の条件で2.3倍～4.2倍の破断時間を示している。なお、本発明鋼は600℃にて1000時間時効後20℃でのシャルピー吸収エネルギーは比較鋼と比較して低目ではあるが、ボイラ用鋼管として必要な靱性を確保している。

【0025】

【表1】

| (wt%) | | | | | | | | | | | | | | |
|-------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|----|
| No | C | Si | Mn | Cr | Mo | W | V | Nb | N | B | Ni | Co | Cu | Fe |
| 1 | 0.05 | 0.20 | 0.10 | 12.01 | 0.15 | 2.54 | 0.20 | 0.07 | 0.09 | - | - | - | - | 残 |
| 2 | 0.05 | 0.20 | 0.10 | 12.01 | 0.15 | 2.54 | 0.20 | 0.07 | 0.09 | 0.005 | - | - | - | 残 |
| 3 | 0.05 | 0.20 | 0.10 | 12.01 | 0.15 | 2.54 | 0.20 | 0.07 | 0.09 | - | 0.09 | 0.05 | 0.05 | 残 |
| 4 | 0.05 | 0.20 | 0.10 | 12.01 | 0.15 | 2.54 | 0.20 | 0.07 | 0.09 | 0.006 | 0.09 | 0.05 | 0.05 | 残 |
| 5 | 0.05 | 0.22 | 0.23 | 10.95 | 0.25 | 3.45 | 0.29 | 0.10 | 0.06 | - | 0.08 | 0.05 | 0.07 | 残 |
| 6 | 0.05 | 0.22 | 0.23 | 10.95 | 0.25 | 3.45 | 0.29 | 0.10 | 0.06 | 0.003 | 0.08 | 0.05 | 0.07 | 残 |
| 7 | 0.01 | 0.15 | 0.49 | 8.14 | 0.16 | 1.55 | 0.21 | 0.07 | 0.04 | - | - | - | - | 残 |
| 8 | 0.01 | 0.15 | 0.49 | 8.14 | 0.16 | 1.55 | 0.21 | 0.07 | 0.04 | 0.010 | - | 0.19 | 0.18 | 残 |
| 9 | 0.08 | 0.21 | 0.20 | 12.75 | 0.42 | 2.69 | 0.21 | 0.15 | 0.02 | - | - | - | - | 残 |
| 10 | 0.08 | 0.21 | 0.20 | 12.75 | 0.42 | 2.69 | 0.21 | 0.15 | 0.02 | - | 0.18 | 0.17 | - | 残 |
| 11 | 0.07 | 0.49 | 0.23 | 9.95 | 0.18 | 1.95 | 0.25 | 0.09 | 0.05 | - | - | - | - | 残 |
| 12 | 0.07 | 0.49 | 0.23 | 9.95 | 0.18 | 1.95 | 0.25 | 0.09 | 0.05 | - | 0.17 | - | - | 残 |
| 13 | 0.08 | 0.23 | 0.11 | 8.99 | 0.25 | 2.38 | 0.21 | 0.07 | 0.07 | - | - | 0.18 | - | 残 |
| 14 | 0.08 | 0.23 | 0.11 | 12.87 | 0.25 | 2.38 | 0.21 | 0.07 | 0.07 | - | - | 0.18 | - | 残 |
| 15 | 0.15 | 0.15 | 0.53 | 8.95 | 0.26 | 1.81 | 0.20 | 0.05 | 0.05 | 0.005 | 0.31 | 0.63 | 0.55 | 残 |
| 16 | 0.05 | 0.22 | 0.55 | 11.36 | 0.28 | 2.65 | 0.23 | 0.06 | 0.09 | - | 0.85 | 2.21 | 1.33 | 残 |
| 17 | 0.01 | 0.16 | 0.43 | 11.06 | 0.35 | 1.22 | 0.18 | 0.05 | 0.05 | - | - | - | - | 残 |
| 比 較 鋼 | | | | | | | | | | | | | | |

【0026】

【表2】

| | No | 破断時間 (hr) | | 600℃, 1000Hr時効後 20℃でのシャルピー 吸収エネルギー (kgf・m) |
|-------------|----|-----------------------------|-----------------------------|--|
| | | 600℃, 26kgf/mm ² | 650℃, 16kgf/mm ² | |
| 発 明 鋼 | 1 | 964.0 | 683.2 | 5.5 |
| | 2 | 1183.6 | 956.3 | 4.8 |
| | 3 | 865.3 | 636.0 | 6.2 |
| | 4 | 1082.3 | 776.4 | 5.1 |
| | 5 | 920.9 | 818.0 | 7.8 |
| | 6 | 1278.1 | 1123.5 | 5.7 |
| | 7 | 914.5 | 719.6 | 4.3 |
| | 8 | 1008.8 | 947.9 | 4.5 |
| | 9 | 825.4 | 621.3 | 6.8 |
| | 10 | 1026.7 | 818.0 | 5.7 |
| | 11 | 824.8 | 623.2 | 9.1 |
| | 12 | 958.6 | 547.9 | 10.8 |
| | 13 | 980.3 | 731.0 | 8.7 |
| | 14 | 984.6 | 726.6 | 5.3 |
| 比 較 鋼 | 15 | 402.5 | 300.9 | 18.9 |
| | 16 | 521.2 | 445.3 | 14.8 |
| | 17 | 338.7 | 268.0 | 4.2 |

【0027】

【発明の効果】以上の如く、本発明により優れたクリープ破断強度と必要な靱性を有する高クロムフェライト鋼

の供給が可能となり、火力発電の分野への適用が期待される。

フロントページの続き

(72)発明者 直井 久

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式
会社技術開発本部内

(72)発明者 藤田 利夫

東京都文京区向丘1丁目14の4

10-287960

(54) [Title of the Invention] High chromium ferrite steel

(57) [Abstract]

[Problem] To enhance the thermal efficiency of thermal power generation, recently, conversion of steam condition into high temperature and high pressure is planned, and it is attempted to raise steam condition up to a so-called ultra-supercritical pressure condition. For selection of materials for boiler tubes and others, development of high chromium ferrite steel of high strength is desired.

[Solving Means] The invention comprises C: 0.01 to 0.08 %, N: 0.01 to 0.10 %, Si: 0.50 % or less, Mn: 0.05 to 0.50 %, Cr: 8.00 to 13.00 %, W: over 1.50 to 3.50 %, Mo: 0.50 % or less, V: 0.10 to 0.30 %, Nb: 0.01 to 0.15 %, and as required B: 0.0010 to 0.0100 %. Further, this steel contains austenite producing elements of impurity levels of Ni: 0.020 % or less, Co: 0.20 % or less, and Cu: 0.20 % or less.

[Claims]

1. A high chromium ferrite steel having excellent high temperature strength comprising, by wt. %:

C: 0.01 to 0.08 %,

N: 0.01 to 0.10 %,

Si: 0.50 % or less,

Mn: 0.05 to 0.50 %,

Cr: 8.00 to 13.00 %,

W: over 1.50 to 3.50 %,

Mo: 0.50 % or less,

V: 0.10 to 0.30 %,

Nb: 0.01 to 0.15 %, and

the remainder of Fe and other inevitable impurities.

2. The high chromium ferrite steel having excellent high temperature strength of claim 1, further comprising, by wt. %, B: 0.0010 to 0.0100 %.

3. The high chromium ferrite steel having excellent high temperature strength of claim 1 or 2, further comprising, by wt. %, Ni: 0.20 % or less, Co: 0.20 % or less, and Cu: 0.20 % or less, as impurity elements.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field of the Invention]

The present invention relates to a high chromium ferrite steel excellent high temperature creep strength, and more particular to boiler steel tubes.

[0002]

Recently, from the viewpoint of enhancing the thermal efficiency, shift to high temperature and high pressure of steam condition is promoted in thermal power generation, and it has been attempted to raise from the present level of 538°C/246 kgf/cm² to a so-called ultra-supercritical pressure condition of 593°C/316 kg/cm² or even 650°C/350 kgf/cm². In this trend, when selecting materials for boiler tubes, the existing 2·1/4Cr-Mo steel cannot be used from the viewpoint of oxidation resistance and high temperature strength. On the other hand, 18-8 austenitic heat resistant steel may be applied, but there are problems of fatigue by repeated thermal stress and increase of cost. It has been hence keenly demanded to develop a high chromium ferrite steel of high strength satisfying the both characteristics.

[0003]

Hitherto, in such applications, high chromium ferritic heat resistant steels such as 9Cr-Mo steel and 2Mo steel have been used, but none of them can be used in such steam

conditions because the creep rupture strength is insufficient.

[0004]

Other related technologies include Japanese Patent Publication No. H3-60905, Japanese Laid-open Patent No. S61-231139, and Japanese Laid-open Patent No. H4-371552, and these prior arts are briefly explained below. Japanese Patent Publication No. H3-60905 proposes to obtain high creep strength and excellent toughness by adding 0.5 to 2.3 % of Mo and 0.2 to 2.0 % of W to 8 to 13 % Cr steel, Japanese Laid-open Patent No. S61-231138 proposes to obtain high creep strength and excellent toughness by adding 0.1 to 0.4 % of Mo and 1.8 to 3.0 % of W to 8 to 13 % Cr steel, and Japanese Laid-open Patent No. H4-371552 proposes to obtain high creep strength and excellent toughness by adding less than 0.5 % of Mo and 2.0 to 3.5 % of W to 8 to 13 % Cr steel. These publications relate to chemical compositions enhanced in creep strength by adding Mo together with W. These textures are basically tempered martensite single phase not containing delta-ferrite in order to enhance the toughness and assure creep strength, and are composed by adding gamma (austenite) producing elements such as Ni, Co and Cu.

[0005]

[Problems that the Invention Is to Solve]

However, for use in ultra-supercritical pressure boilers being planned at the present, these ferrite steels are insufficient in high temperature creep strength, and it has been an urgent matter to enhance it. The invention is devised in the light of such technical situation, and it is an object thereof to present a high chromium ferrite steel having enough high temperature strength to be used as the material for ultra-supercritical pressure boilers.

[0006]

[Means for Solving the Problems]

To achieve the object, the invention presents a high chromium ferrite steel

excellent in high temperature creep strength composed by adequately adding W and Mo, optimizing the contents of alloying components such as C, N, Cr, Si, Mn, V and Nb, and without using gamma (austenite) producing elements such as Ni, Co and Cu which are high temperature strength lowering elements.

[0007]

That is, the invention is summarized as follows.

(1) A high chromium ferrite steel having excellent high temperature strength comprising, by wt. %, C: 0.01 to 0.08 %, N: 0.01 to 0.10 %, Si: 0.50 % or less, Mn: 0.05 to 0.50 %, Cr: 8.00 to 13.00 %, W: over 1.50 to 3.50 %, Mo: 0.50 % or less, V: 0.10 to 0.30 %, Nb: 0.01 to 0.15 %, and the remainder of Fe and other inevitable impurities.

(2) The high chromium ferrite steel having excellent high temperature strength of (1), further comprising, by wt. %, B: 0.0010 to 0.0100 %.

(3) The high chromium ferrite steel having excellent high temperature strength of (1) or (2), further comprising, by wt. %, Ni: 0.20 % or less, Co: 0.20 % or less, and Cu: 0.20 % or less, as impurity elements.

[0008]

[Embodiments of the Invention]

The reason of limiting the components of the invention is explained below. C mainly deposits as carbide of MC (M being an alloying element, same hereinafter) and $M_{23}C_6$ type, and has a great effect on strength and toughness. If less than 0.01 %, the deposition is small and insufficient for strength, but if exceeding 0.08 %, aggregation and roughening of carbide is promoted, and high temperature creep rupture strength is lowered, and hence the content is defined within 0.01 to 0.08 %.

[0009]

N is bonded with Nb, V or Cr, and deposits nitride or carbonitride, and is one of the important elements for enhancing the high temperature strength. At least it is

effective at 0.01 %, but if exceeding 0.10 %, nitride particles become large and the toughness is lowered, and it is hard to manufacture, and hence it is limited within 0.01 to 0.10 %.

[0010]

Si has little effect on strength, but worsens the toughness, and it is limited at 0.50 % or less. Mn improves the strength at ordinary temperature and at least 0.05 % is necessary, but if exceeding 0.5 %, the high temperature strength is lowered, and the upper limit is 0.50 %.

[0011]

Cr is an indispensable element for assuring high temperature oxidation resistance, and is also effective to deposit $M_{23}C_6$ type carbide. At less than 8.00 %, it lacks in oxidation resistance at high temperature and the high temperature strength is also lowered. If exceeding 13.00 %, it is hard to suppress delta-ferrite, and the strength and toughness are sacrificed, and hence it is defined within 8.00 to 13.00 %.

[00112]

W fortifies solid solution and promotes fine deposition of $M_{23}C_6$, and also suppresses aggregation and roughening of carbide, and it is extremely effective for enhancing the high temperature creep rupture strength. At least over 1.50 % is necessary, but if exceeding 3.50 %, coarse Laves phase is likely to grow, and high temperature strength is lowered, and it is limited to over 1.50 to 3.50 %.

[0013]

Mo fortifies solid solution and stabilizes $M_{23}C_6$, and improves high temperature strength. In relation to the amount of W, if exceeding 0.50 %, deposition of M_6C and Laves phase and roughening of aggregation are promoted, and high temperature strength is lowered, and it is defined within 0.50 %.

[0014]

V deposits as fine carbonitride, and enhances high temperature strength. At less than 0.10 %, the effect is small, and at over 0.30 %, not only roughening of V (C, N) is caused, but also the amount of C depositing as $M_{23}C_6$ is decreased and high temperature strength is lowered, and hence it is limited within 0.10 to 0.30 %.

[0015]

Nb deposits as carbonitride and enhances the strength. At least 0.01 % is needed, but if added by more than 0.15 %, it cannot be dissolved completely in the matrix at normalizing temperature, and sufficient fortifying effect is not obtained, and it is limited within 0.01 to 0.15 %.

[0016]

B is effective for fortifying the grain boundary and deposition of $M_{23}(C, B)_6$, and enhances the high temperature strength. The effect is small at less than 0.0010 %, and at over 0.0100 %, coarse B particle phase is likely to grow and brittleness is caused, and it is limited within 0.0010 to 0.0100 %.

[0017]

Ni is an austenite producing element, suppresses growth of delta-ferrite, and enhances the toughness, but addition of Ni leads to roughening of aggregation of deposits and decline of A1 transformation point, and it is hard to temper sufficiently, and long-time creep strength is lowered. Therefore, as far as enough strength is maintained, it is preferred not to add Ni. In manufacture of high chromium ferrite steel, Ni mixes in inevitably, and considering the manufacturing control limit and range of smallness of effect on creep strength, the limit of Ni is 0.20 % or less.

[0018]

Co is an austenite producing element, and like Ni, it suppresses growth of delta-ferrite, and enhances the toughness, but addition of Co leads to roughening of aggregation of sigma phase metal tube compound and decline of A1 transformation point,

and it is hard to temper sufficiently, and long-time creep strength is lowered. Therefore, like Ni, it is preferred not to add Co. In manufacture of high chromium ferrite steel, Co mixes in inevitably, and considering the manufacturing control limit and range of smallness of effect on creep strength, the limit of Co is 0.20 % or less.

[0019]

Cu is an austenite producing element, and like Ni and Co, it suppresses growth of delta-ferrite, and enhances the toughness, but addition of Cu leads to worsening of hot processing and melting properties, and the creep strength is lowered by grain boundary deposition. Therefore, like Ni or Co, it is preferred not to add Cu. In manufacture of high chromium ferrite steel, Cu mixes in inevitably, and considering the manufacturing control limit and range of smallness of effect on creep strength, the limit of Cu is 0.20 % or less.

[0020]

In an 8 to 13 % Cr steel containing 0.01 to 0.08 % of C, 0.01 to 0.10 % N, 0.50 % or less of Si, and 0.05 to 0.50 % of Mn necessary for forming carbonitride and assuring the welding performance, by compounding and adding 1.5 to 3.5 % of W, 0.5 % or less of Mn, 0.10 to 0.30 % of V, and 0.01 to 0.15 % of Nb, it is discovered that a high Cr ferrite steel of high temperature strength is obtained.

[0021]

In the high chromium ferrite steel compounding and adding the above chemical composition, by further adding 0.0010 to 0.0100 % of B, a high chromium ferrite steel of high temperature strength is obtained.

[0022]

In the high chromium ferrite steel compounding and adding the above chemical composition, by limiting the austenite producing elements Ni, Co and Cu at 0.20 % or less, a high chromium ferrite steel of high temperature strength is obtained.

[0023]

[Embodiments]

Samples of the invention (Nos. 1 to 14) and comparison of 9 to 13Cr steel (Nos. 15 to 17) having the chemical composition shown in Table 1 were melted into ingots of 20 kgf each in a vacuum induction melting furnace, and 15 mm thick plates were manufactured by hot rolling, and processed by normalizing at 1060°C for 60 minutes and tempering at 760°C for 60 minutes. The samples were evaluated by creep rupture test in two conditions of 600°C, 26 kgf/mm², and 650°C, 16 kgf/mm², and further examined by Sharpy impact test at 20°C after aging at 600°C for 1000 hours. Results are shown in Table 2.

[0024]

As clear from Table 2, in both conditions of 600°C, 26 kgf/mm², and 650°C, 16 kgf/mm², the creep rupture time of the invention was longer than the comparative steel, and as compared with comparative steel No. 17, the rupture time was longer by 2.4 times to 3.5 times in 600°C, 26 kgf/mm², and 2.3 times to 4.2 times in 650°C, 16 kgf/mm². In the steel of the invention, Sharpy absorption energy at 20°C after aging at 600°C for 1000 hours was slightly lower as compared with the comparative steel, but enough toughness for boiler steel tube is confirmed.

Table 1

| The Invention steel | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|----|--------|
| No | C | Si | Mn | Cr | Mo | W | V | Nb | N | B | Ki | Co | Cu | Fe | (wt %) |
| 1 | 0.05 | 0.20 | 0.10 | 12.01 | 0.15 | 2.54 | 0.20 | 0.07 | 0.09 | - | - | - | - | 殘 | |
| 2 | 0.05 | 0.20 | 0.10 | 12.01 | 0.15 | 2.54 | 0.20 | 0.07 | 0.09 | 0.005 | - | - | - | 殘 | |
| 3 | 0.05 | 0.20 | 0.10 | 12.01 | 0.15 | 2.54 | 0.20 | 0.07 | 0.09 | - | 0.09 | 0.05 | 0.05 | 殘 | |
| 4 | 0.05 | 0.20 | 0.10 | 12.01 | 0.15 | 2.54 | 0.20 | 0.07 | 0.09 | 0.006 | 0.09 | 0.08 | 0.05 | 殘 | |
| 5 | 0.05 | 0.22 | 0.23 | 10.35 | 0.25 | 3.45 | 0.29 | 0.10 | 0.06 | - | 0.08 | 0.05 | 0.07 | 殘 | |
| 6 | 0.05 | 0.22 | 0.23 | 10.35 | 0.25 | 3.45 | 0.29 | 0.10 | 0.06 | 0.003 | 0.08 | 0.05 | 0.07 | 殘 | |
| 7 | 0.01 | 0.15 | 0.49 | 8.14 | 0.16 | 1.55 | 0.21 | 0.07 | 0.04 | - | - | - | - | 殘 | |
| 8 | 0.01 | 0.15 | 0.49 | 8.14 | 0.16 | 1.55 | 0.21 | 0.07 | 0.04 | 0.010 | - | 0.19 | 0.18 | 殘 | |
| 9 | 0.08 | 0.21 | 0.20 | 12.75 | 0.42 | 2.69 | 0.21 | 0.15 | 0.02 | - | - | - | - | 殘 | |
| 10 | 0.08 | 0.21 | 0.20 | 12.75 | 0.42 | 2.69 | 0.21 | 0.15 | 0.02 | - | 0.18 | 0.17 | - | 殘 | |
| 11 | 0.07 | 0.49 | 0.23 | 9.95 | 0.18 | 1.95 | 0.25 | 0.09 | 0.05 | - | - | - | - | 殘 | |
| 12 | 0.07 | 0.49 | 0.23 | 9.95 | 0.18 | 1.95 | 0.25 | 0.09 | 0.05 | - | 0.17 | - | - | 殘 | |
| 13 | 0.08 | 0.23 | 0.11 | 8.99 | 0.25 | 2.38 | 0.21 | 0.07 | 0.07 | - | - | 0.18 | - | 殘 | |
| 14 | 0.08 | 0.23 | 0.11 | 12.87 | 0.25 | 2.38 | 0.21 | 0.07 | 0.07 | - | - | 0.18 | - | 殘 | |
| 15 | 0.15 | 0.15 | 0.53 | 8.95 | 0.26 | 1.81 | 0.20 | 0.05 | 0.05 | 0.005 | 0.31 | 0.63 | 0.55 | 殘 | |
| 16 | 0.05 | 0.22 | 0.55 | 11.36 | 0.28 | 2.65 | 0.23 | 0.06 | 0.09 | - | 0.85 | 2.21 | 1.33 | 殘 | |
| 17 | 0.01 | 0.10 | 0.43 | 11.06 | 0.35 | 1.22 | 0.18 | 0.05 | 0.05 | - | - | - | - | 殘 | |

The Comparison steel

100257

balance

[0026]

Table 2

Sharp absorption energy at 20°C
after aging at 600°C for 1000 hours

| | No | Rupture time (hr) | | 600°C, 1000Hr時刻後 20°Cでのシャルピー 吸収エネルギー (kgf·m) |
|----------------------|----|------------------------------|------------------------------|--|
| | | 600°C, 26kgf/mm ² | 650°C, 16kgf/mm ² | |
| The Invention steel | 1 | 964.0 | 683.2 | 5.5 |
| | 2 | 1183.6 | 958.3 | 4.8 |
| | 3 | 865.3 | 636.0 | 6.2 |
| | 4 | 1082.3 | 776.4 | 5.1 |
| | 5 | 920.9 | 818.0 | 7.8 |
| | 6 | 1278.1 | 1123.5 | 5.7 |
| | 7 | 914.5 | 719.6 | 4.3 |
| | 8 | 1008.8 | 947.9 | 4.5 |
| | 9 | 825.4 | 621.3 | 6.8 |
| | 10 | 1026.7 | 818.0 | 5.7 |
| | 11 | 824.8 | 623.2 | 9.1 |
| | 12 | 958.6 | 547.9 | 10.8 |
| | 13 | 980.3 | 731.0 | 8.7 |
| | 14 | 984.6 | 726.6 | 5.3 |
| The Comparison steel | 15 | 402.5 | 300.9 | 18.9 |
| | 16 | 521.2 | 445.3 | 14.8 |
| | 17 | 338.7 | 268.0 | 4.2 |

[0027]

[Effects of the Invention]

As described herein, the invention supplies a high chromium ferrite steel of excellent creep rupture strength and enough toughness, and it is expected to be applied in the field of thermal power generation.